

**(54) PRODUCTION OF PITCH BASED CARBON FIBER**

(11) 59-144624 (A) (43) 18.8.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-18430 (22) 7.2.1983  
 (71) KOGYO GIJUTSUIN (JAPAN) (1) (72) YASUHIRO YAMADA(4)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. D01F9/14

**PURPOSE:** To obtain carbon fibers having a high strength and modulus, by spinning a pitch, and infusibilizing the resultant fiber pitch under tension.

**CONSTITUTION:** A spinning pitch consisting of premesophase carbonaceous material of further mosophase carbonaceous material is spun to form fiber pitch, which is then infusibilized and carbonized preferably in the presence of oxygen at 200~350°C under preferably  $\geq 12\text{g/mm}^2$  tension and if necessary graphitized to give the aimed pitch based carbon fibers.

**(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER SHEET**

(11) 59-144625 (A) (43) 18.8.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-226494 (22) 25.12.1982  
 (71) OUJI SEISHI K.K. (72) YASUHEI AWATA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. D01F9/16, D21H5/18

**PURPOSE:** To produce a bulky carbon fiber sheet having improved chemical resistance, electric conductivity and strength at a low cost, by impregnating an organic fiber sheet obtained by the paper making method with a solution of an organic high polymer, and carbonizing the impregnated sheet in an inert atmosphere under heating.

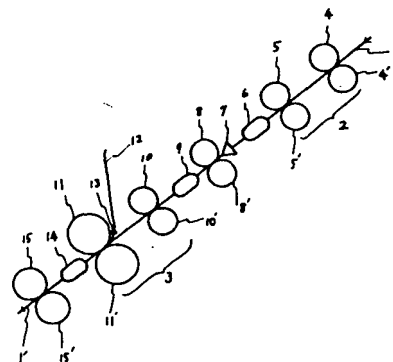
**CONSTITUTION:** 70~95pts.wt. one or more organic fibers selected from regenerated cellulose fibers and acrylonitrile fibers are mixed with 3~25pts.wt. pulp and 2~15pts.wt. paper making binder, e.g. PVA fibers, and formed into an organic fiber sheet by the paper making method. A solution of an organic high polymer, e.g. a phenolic resin, is then impregnated into the resultant organic fiber sheet, and if necessary a heat resistance improving agent, e.g. magnesium primary phosphate, is impregnated thereinto. The resultant organic fiber sheet is then ifusibilized and carbonized at  $\geq 800^\circ\text{C}$  in an inert atmosphere under heating to give the aimed carbon fiber sheet.

**(54) METHOD FOR WET SPINNING**

(11) 59-144626 (A) (43) 18.8.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-13484 (22) 29.1.1983  
 (71) UNITIKA K.K. (72) SADAKATSU HOTSUTA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. D01H1/00

**PURPOSE:** To prevent the occurrence of yarn breakage even in spinning at a high speed and carry out the spinning at improved operating ratio, by spinning yarns while feeding a spun yarn or filament yarn of fibers soluble in hot water to front rolls of a main draft zone.

**CONSTITUTION:** A fiber bundle 1 constituted to one or more short fibers is pre-drafted by back rolls 4 and 4' and front rolls 5 and 5' of a predrafting zone 2, wetted with water supply from water supply nozzles 6 and 7, squeezed by squeezing rolls 8 and 8' drafted mainly by back rolls 10 and 10' of a main drafting zone 3, false twisted by a false twisting nozzle 14, dried and wound. In the spinning method, a spun yarn or filament yarn 12 of fibers soluble in hot water is fed through a yarn guide 13 to front rolls 11 and 11' of the main drafting zone 3.



⑪特許公報

⑭公告 昭和44年(1969)10月2日

発明の数 3

(全14頁)

1

2

⑮レーヨンから黒色絶縁性繊維物質と電気伝導性  
繊維物質を造る方法

⑯特 願 昭41-35168

⑰出 願 昭41(1966)6月2日

優先権主張 ⑱1965年6月4日⑲アメリカ  
国⑳461533

㉑発 明 者 アーサー・ドナルド・ディックソ  
ン

アメリカ合衆国ミネソタ州セント  
ポール・ライス・ストリート  
2442

同 エドワード・マイロン・ピーター  
ス

アメリカ合衆国ミネソタ州セント  
ポール・ハドソン・ロード2501

㉒出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド・  
マニユファクチュアリング・コ  
ンパニー

アメリカ合衆国ミネソタ州セント  
ポール・メープルウッド・ハドソ  
ン・ロード2501

代 表 者 ロバート・ライル・ウエストビー

代 理 人 弁理士 浅村成久 外4名

発明の詳細な説明

本発明は優良なタワミ性と引っぱり強さを持ち  
また本質的黒色、不活性、熱安定性、耐火炎性、  
および耐高熱性である新規にして有用な人造有機  
繊維、およびこの繊維の織布に関する。この繊維  
および織布は優良な熱絶縁性および電気絶縁性  
を持つている。これらは繊維の本質を失うことなく  
炭化されて、電気伝導性である相応する繊維物質  
を提供する。

これらの新しい繊維物質は相応するレーヨン  
(再生セルロース)織布および繊維の熱化学的交  
換によつて造られ、これらは繊維の本質を保持し  
ているが、異なつた化学組成および根本的に異な

つた化学的性質と物理的性質を持つている柔軟な  
黒色状態に変えられる。この方法において、水溶  
性-塩基金属リン酸塩で飽和された、レーヨンが  
短時間最終温度少くとも450°F(230℃)ま  
で、なお次に詳細に述べるように、酸素を含有し  
ている雰囲気存在において、加熱される。

レーヨン織布は弱くまたはもろくならずこの黒  
色状態に変換され、もとのレーヨン織布の引っぱ  
り強さ(破壊強さ)の少くとも20%もの大きい  
引っぱり強さを持つことができる。これは輝かし  
い漆黒色である外は実質的に同一の物理的構造と  
外観を持つている。この織布は優良な耐摩耗性を  
持ちまたこれはさすつても指を黒くしない。

レーヨン繊維のもとの重合セルロース分子は熱  
分解によるのみならずまた付随する化合反応によ  
つても変えられ、これらによつて、リン原子(明  
らかに炭素の結合された)の重量の約3%ないし  
約8%、およびアルカリ金属またはアルカリ土類  
金属原子(ともに金属リン酸塩で供給される)の  
重量の約3%ないし約8%が、絶縁性の黒色生成  
繊維の安定した重合酸素-含有炭素-化合物分子  
の中で化合する。この絶縁性繊維生成物は炭化さ  
れておらず、黒焦げでなく、元素の炭素がなく、  
またこれはタール状ではない。分析によつて測定  
される炭素の含有量は約50%ないし65%の範囲  
内にある。他の元素もまた導入されることができ  
る。ホウ素原子はレーヨン出発材料に飽和させる  
ため金属リン酸塩とホウ酸の混合物を用いて重合  
体の製造の中に混ぜることができる。この熱化学  
的交換は急激であつて、約450ないし900°F  
(230ないし480℃)の炉の温度で約30分  
以上を要せず、また約10分またはより短い炉中  
の全暴露時間が適當の条件で用いられてよい。

この織布と繊維のこの輝かしい漆黒透明な外観  
は、平滑な表面にされまた半透明である繊維によ  
り、すべての可視波長の投射光線を実質的に完全  
に吸収することによるのである(投射光線を浸透  
させまた繊維本体中に吸収される)。

3

この方法は、耐火炎性でありまた耐高温性であり、また優良な電気絶縁体また熱絶縁体である、有用な強さとタワミ性を持つている、織布および不織布、紡績糸、ステープルファイバーおよび連続単繊維を提供する。これらは600°F(315℃)もの高い温度、およびさらに高い温度の空气中に長い時間または繰返えて暴露して弱く、ならず、また1000°F(535℃)より高い温度に短時間暴露して弱くならず耐えることができる。衝風燈の炎を、繊維が最後に分解した気化するまで、適用しても、繊維は燃焼しない。これらの黒色繊維物質は高度の化学的不活性を持ち、これらは硫酸およびアルカリに対し高い抵抗性を持ち、水中で長時間または繰返えて沸騰しても本質的性質は維持される(これらは存在するいかなる溶解性残留物をも濾過する)。

この生成物は次にさらに詳細に述べられるように、70ないし99+%の炭素含有量の有用な電気伝導性柔軟黒色繊維物質を造るために繊維本質を失うことなく急速に炭化することができる。これは約950ないし4700°F(約500ないし2600℃)の範囲の最終温度に、不酸化環境において短時間加熱することにより実施される。炭質の繊維中に化学的に結合された窒素を導入するため酸素のない窒素雰囲気中で炭化すると窒素を結合させることができることは驚くべきことである。

公知の方法はレーヨン出発材料が適当な含窒素塩で飽和されずに、この相応するレーヨンから黒色絶縁性繊維生成物を造る若干類似の方法を述べている。この生成物は重量割合で約3ないし8%の化合した窒素原子(明らかに炭素に結合した)を含有している。含窒素塩とホウ酸の混合物が所望のホウ素を含有している生成物を造るために用いられてよい。レーヨンに飽和させるため第二リン酸アンモニウムを用いると黒色の絶縁性生成物が生じ、これは、洗浄後、前記化合窒素に加えて重量割合で約2%のリンを含有する。約50ないし65%の炭素を含有しているこの絶縁性窒素含有繊維生成物は、不酸化環境において高温で短時間加熱することにより炭化することができ、70ないし99+%の炭素を含有している電気伝導性窒素含有繊維物質を造る。

この方法において、本発明以前には、強い柔軟な絶縁性黒色繊維を急速に生成させることは炭素

4

の結合された窒素原子の導入および存在を要し、またこの窒素原子は優良な熱安定性を得るためまた優良のタワミ性と強さを持つている伝導性炭質繊維を提供することのできる急激な炭化を起させるため要求されると信ぜられていたから、レーヨン飽和用として含窒素塩を用いることは重要であると考えられていた。

このような仮説に反して、我々はある非含窒素金属リン酸塩が、繊維質レーヨン出発材料に飽和するため、用いられることができて、(いかなる含窒素化合物の不存在においても)、少なくとも450°F(230℃)の温度で短時間適当に加熱して、塩から誘導リン原子と金属原子の両者を含有している有用な絶縁性耐熱性黒色繊維および織布を造ることを予期せず発見した。なおさらに、我々はこれらの不含窒素繊維物質を高温で炭化することができて、電気伝導性でありまた70ないし99+%の炭素を含有している有用な繊維生成物を提供することを発見した。

特定の、我々はこの目的のために有効である正リン酸の4つの単塩基(第一)金属塩を発見した。これらは、第一リン酸マグネシウム  $Mg(H_2PO_4)_2$ 、第一リン酸カルシウム  $Ca(H_2PO_4)_2$ 、第一リン酸ナトリウム  $NaH_2PO_4$ 、および第一リン酸カリウム  $KH_2PO_4$  である。これらの塩はまたそれぞれ、リン酸二水素マグネシウムまたはジリン酸マグネシウム、リン酸二水素カルシウムまたはジリン酸カルシウム、リン酸二水素ナトリウムまたはジリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウムまたはジリン酸カリウムの名称により公知である。これらはすべてリン酸二水素基( $-H_2PO_4$ )を含有しまた反応においてわずかに酸性である。これらは適度の水溶性である(室温で重量割合で少なくとも10%の程度まで)。

このような不含窒素金属リン酸塩と前記適用において述べられた型の含窒素塩との混合物を用いて、これにより窒素原子とリン原子(金属原子に加えて)を含有している黒色絶縁性生成物の繊維を造ることができる。この場合、前記適用において示されている方法とは別の方法が与えられている(前記適用は窒素とリンの両者を含有している生成物の繊維を提供するために非金属リン酸アンモニウムの使用を述べている)。本発明の金属リン酸塩は、さらに、前記適用の方法によりできる

5

よりも高い含有量の化合リンを持つている黒色繊維を生成させ、また繊維分子中にマグネシウム原子、カルシウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子（または金属塩の二つまたは二つ以上の混合物が用いられるときこれらの結合物）を導入させる。

マグネシウムまたはカルシウム塩の飽和剤を用いることは、レーヨン織布を、少なくとも450°F（230℃）の温度で適当に加熱して、耐熱性でありまた絶縁性である、50ないし65%の炭素を含有している、相応する有用な柔軟黒色有機織布に転換して、有用な値の、破壊強さの部分的再生に伴なつてほとんど完全に強さの損失を起させる。かくして、飽和されたレーヨン織布が550°F（285℃）の空气中で加熱されるとき、糸の破壊強さは、最初の2分間の暴露中に最初の値の10%以下に落ち、次に次の5分間の暴露中に最初の値の25%以上に上り、これに続いて強さは少なくとも20分間さらに空气中で加熱して、実質的一定にとどまり、次に徐々に下る。この強さの増加は新しい状態に変換された熱分解繊維分子中に炭素に結合されたリン原子と金属原子の包含されることと一致して生ずる。これは処理されないそのまゝのレーヨン繊維が加熱されるとき得られるものとは違つている。〔比較するため、処理されないレーヨン織布を空气中で550°F（285℃）で加熱すると、100分後において、確実に強さの損失が生じて、もとの値のわずか10%となる。〕

これと対照して、ナトリウムまたはカリウム塩が飽和剤として用いられるとき、強さの急激な損失と続いておきる再生は起らない。破壊強さは炉中の暴露において最初の2分間に最初の値の約20%もの高い値に下り次に一定となり、化合リンとナトリウムまたはカリウムを含有している有用な柔軟黒色繊維が生ずる。

製造中におけるこの状況の相違のあるのかかわらず、また織布生成物の黒色繊維中に包含された一面および二価の金属原子において相違のあるのかかわらず、これらの織布は多くの耐熱性絶縁材料として交換できるように用いることができるようになり、またこれらは皆有用な伝導性織布を造るため炭化することができる。

この生成物の最大の強さとタワミ性は、ホウ酸（または相応するボウ素化合物）をレーヨン出発材料に飽和するため、金属リン酸塩との混合物中

6

に用いるとき得られる。これは黒色繊維の分子構造中に導入されるホウ素原子の重量割合で少くとも0.5%となり、またホウ素はこれらの繊維が高温で炭化されるときでも保持される。かくして、第一リン酸ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ）とホウ酸とを5対1の重量割合で飽和されたレーヨン糸が酸素のある雰囲気中で450ないし700°F（230ないし370℃）に加熱されまた次に直ちに純粋の窒素中で2600°F（1425℃）までの加熱により炭化され、（全加熱時間は約5分）、82%の炭素を含有しておりまたデニールにつき2.6ないし3.0グラムの範囲の粘着性の値を持つている柔軟黒色伝導性糸が造られる。これらの生成物はまた約2.5%のホウ素、4.4%の窒素、0.8%の酸素、ごくわずかのナトリウム、を含有しており、残余はリンと酸素であつた。

この絶縁性黒色繊維質生成物（50ないし65%炭素）の独特の性質は各種の実用用途を示唆する。例えば、冶金および鑄造職工、また消防夫のための衣服、エプロンおよび手袋、防火用障壁カーテン、また電気伝導体およびケーブルのための、またパイプおよび導管のための、防火絶縁スリーブおよび包装テープ、また防火用繊維質絶縁中入れ綿である。集合している形の繊維は防火用集合塗布材料を提供するために用いることができる。織布、糸および連続単繊維は高温に曝される繊維により強化された可塑性中で働くため用いることができ、この中には“削摩（ablation）”用テープが包含されている。また絶縁用テープおよび接着用テープの高温型のものにおいて裏打材料または強化用繊維として用いられ、この中には圧力敏感性接着テープが包含されている。また高熱ガラス、液体または溶融金属でも濾過するための不活性酸抵抗濾過布として用いられる。本発明の糸は工業用石綿糸よりよい耐熱性を持つており、またこの織布は石綿織布よりよい熱絶縁性質を持つている。

次に述べる工程は布（織られたもの、編まれたもの、フェルトにされたもの）；ステープルファイバーで造られた不織布繊維質中入れ綿、フェルト、織布または薄い織物；紡績糸、ロービング、連続単繊維トウの形であつてよい、織物用レーヨン出発材料から本発明の絶縁性黒色繊維生成物を造るために用いられる。このレーヨンの構造的な本体は工程を通して保持される。〔ここで用いられ

るような、術語“レーヨン”は人造再生セルロース単繊維および織物用繊維、紡績糸およびこれから造られた織布を指示するような近代の思慮において用いられる。このような単繊維および繊維は直径約5ないし約30ミクロンの範囲であつてよい。この術語は酢酸セルロース繊維および織布を包含しない、しかしこれは“フォルティサン (Fortisan)”セルロース繊維、紡績糸および織布により示されているような、配向された酢酸セルロース繊維をケン化(加水分解)して造られた高粘着性再生セルロース繊維を包含する。]重要な経済的特色はこれらのレーヨン繊維および織布は織物工業から容易にまた安価に入手できることであり、またこの工程は比較的簡単、急速また経済的であつて、特別なまたは精密な装置を要しないことである。かくして、織布生成物を実質的に同一の物理的構造のレーヨン織布から直接にまた安価に造ることができる。綿および他の天然セルロース繊維物質は相当せずまた用いることができない。

連続ウェブ、糸、ロビングまたはトウの形のレーヨン出発材料は最初から最後まで連続方式で操作され、小さいロットまたは試験的に造るときバッチ方式が用いられてよいけれども、この連続方式は工場生産を実施する場合望ましい方式である。根本的工程は次の通りである。

1 繊維質レーヨン出発材料(望ましくは連続ウェブ、糸、ロービングまたはトウの形の)は、もし洗浄されずまたは自然的清浄の状態で入手されなかつたならば、サイズ剤または他のよごれを取りのぞくため洗浄され、適当な洗浄方法は織物工業において公知である。例えば、たて糸のでん粉サイズ剤は石ケンまたは洗浄剤溶液で洗濯し、または酵素作用により取りのぞかれ、また油性滑剤はミネラルスピリットのような揮発性溶媒で取りのぞかれてよい。残留せるよごれを最後に取りのぞくための洗浄は、アンモニア水(例えば、28%の水酸化アンモニウム溶液)または4%の次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄が望ましい。洗浄された織布は約125°F(約50℃)で乾燥されてよい。清浄な乾燥レーヨン出発材料は飽和された繊維物質から過剰の液体を取りのぞくため、また繊維全部が処理されるため湿潤状態に絞られて後、乾燥されたときでも、繊維に不燃性を付与するような充分

な割合で塩を含有し、また少くとも重量割合で3%の化合リンを含有している生成物の繊維を提供するため、次の熱化学的変換を起し得るように、適当の水溶性-塩基性金属リン酸塩の水溶液で全部飽和される。約10ないし30%の濃度の熱い塩溶液が最良の結果を与える。前に述べたように、我々が用いる金属リン酸塩は第一リン酸マグネシウム、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウムおよびこれらの混合物である。これらの金属リン酸塩はまた生成物の繊維の重合分子中に包含されて重量割合で少くとも約3%のマグネシウム、カルシウム、ナトリウムまたはカリウムとなる。ホウ酸(または相応するホウ素化合物)もまた高温で繊維の安定性を高める炭素に結合されたホウ素原子を重量割合で少くとも0.5%含有しているより高い粘着性の生成物の繊維となるように包含されてよい。望ましい熱い塩溶液は20%の金属リン酸塩および4%のホウ酸を含有している。約10ないし30%の塩固形分(乾燥重量割合)の吸収量が最良の結果を与えるようである。沸騰付近の温度の塩溶液中に約5分間浸漬することが繊維に飽和させるために用いられて望ましく、次に過剰の溶液が取りのぞかれて約100%の塩溶液の吸収量を与える。

2 湿潤塩処理繊維物質は次に乾燥状態まで、望ましくは約140ないし250°F(60ないし120℃)で、加熱される。この乾燥レーヨン繊維はかくしてこのような塩水溶液により繊維構造中に浸透されることにより塩で飽和される(単に塗布されない)。もしこの処理が繊維を束ねさせまた相互に結合させるならば、さらに次の工程は、繊維が完全に加熱中雰囲気曝されるように個々の繊維をゆるめまた自由にするため塩で飽和された物質を曲げること、摩擦することまたはごちやごちやにすることによつて改善される。

3 乾燥され塩で飽和されたレーヨン繊維は次に炉の中において、高温で、また短いが前記の強くかつ柔軟なリンを含有している黒色状態の繊維の所望の変換を起させるために充分である時間加熱される。空気は排除されない。それどころか、空気存在における加熱は(または相当する酸素を含有している雰囲気における加熱)はここで所望の生成物の繊維の製造に重要であ

るようである。便利に空気を使用することは連続製造用垂直塔型の空気循環炉により実施することができる。望ましい一般的温度範囲は、通常の空気雰囲気を用いられるとき、約450ないし600°F(230ないし315°C)である。もし温度が諸条件および暴露時間のためにあまりに高いと、調節できない発熱反応("発熱的")が生じ、また繊維または織布は赤熱し、またいろいろ生成物が造られる。最適の温度-時間の組合わせは任意に与えられた組合わせの製造条件で試行錯誤に決定することができる。空気の流れは破壊的発熱反応("発熱的")を防ぐため調節されなければならない、炉に空気の入る割合の減小は繊維から発生する分解蒸気をうすめる作用によつて熱い繊維に接触する酸素の濃度を低くする。空気の循環する炉が用いられるときの最適の温度は通常約500ないし550°F(260ないし285°C)の範囲にあり、また相応する最適の時間は約30ないし5分のあべこべの範囲にある。最も望ましい加熱時間は最大の引っぱり強さとなるに充分長い時間で、これを越えると引っぱり強さが下り始める時間である。軽いレーヨン織布を処理することは約550°F(285°C)の温度と5分間の組合わせて最適にされるようである。重い緻密な織布〔1平方ヤードにつき約20オンス(675 gr/m<sup>2</sup>)の重量の織布のような〕の場合において、熱処理を織布の内部のあまりに急激な温度の上昇(反応の発熱性および繊維の貧弱な熱伝導性によつて)を避けるため、連続している10分間に約475°F(245°C)、500°F(260°C)および525°F(275°C)の温度で加熱するような、増加させる温度で連続的に熱処理を実施することが望ましい。これらすべての温度ははるかに低い温度で炉に入つて、外部からの加熱と繊維の中の発熱化学反応により、生ずる内部からの加熱との両者に応じて温度のあげられた繊維物質の近くにある空気の温度は関している。

調節されないまたは過度の("逃走")発熱反応を避けるように諸条件を効果的に制御する別の方法は通常空気(これは重量割合で23%の酸素を含有している)より低い酸素の含有量の炉の雰囲気を用いる方法である。このような使用法は蒸気窒素またはアムモニアで、実質的

に23%以下、また重量割合で約5%も低くくまたは若干の場合においてはさらに低くくてよい酸素の含有量を持つように、薄めて実施することができる。またはこの使用法は窒素、蒸気またはアンモニアと酸素との混合物からなる空気に相当する人造"空気"の雰囲気で行うことができる。これらの方法はより高い炉の温度(約900°F(480°C)まで)を、したがつてより短い加熱時間(1分以下またはさらに短い時間)を用いることができる。酸素含有量重量割合で約5ないし10%に窒素またはアンモニアで薄められた空気は約550ないし700°F(285ないし370°C)または若干より高い温度と約2ないし5分の暴露時間で使用するための望ましい例であつて、交換は空気中で室温に冷却させることによつて続行することができる。塩で飽和された繊維質レーヨン物質が酸素のない雰囲気(例えば、蒸気、窒素またはアンモニアの雰囲気)中で、約900°F(480°C)もの高い温度において、黒色リン含有状態に変換され、次に空気または他の酸素含有雰囲気中でさらに加熱され所望の最終状態(明らかに繊維から易酸化性分解生成物を取りのぞいて)に変換が完成され、副生成物である汚濁物のない光沢のある黒色繊維になる、前の方法に相応する二段階の炉による方法を用いることもまたできる。

別の方法は、熱い繊維がただ酸素含有量の少い雰囲気だけに接触し、熱い交換物質が次に直ちに不酸化雰囲気(純粋の窒素のような)に、有害な作用を最小にするため、暴露されるように調整された条件で、600ないし900°F(315ないし480°C)の範囲の温度で、短い交換時間(約5分を越えない時間)を用いる方法である。(この方法は絶縁性黒色繊維生成物が中間冷却せず高温で直ちに炭化される多段階連続方法中で実施することができる。)

塩で飽和されたレーヨン紡績糸のより糸は窒素が逆方向に流れる(例えば、3フィート(0.9m)の長さであつてよい管の出口で加圧して導入されること加熱管を通して引っぱり連続的に変換することができる。これは発熱変化を防ぐため精密な調整を実施することができる。最高強度の生成物を得ることができる。この場合、糸は管中に糸とともに若干の包含し

または吸収した空気を運びかくして熱分解、または最初の熱分解中に熱い酸素含有雰囲気暴露され、さらに酸素のない窒素の雰囲気暴露される。

(用語“空気”は、広い一般的意義に以後用いられるとき、天然空気を包含するのみならず他の有効な酸素を含有している雰囲気を含む。)

- 4 黒色絶縁性リン含有繊維生成物は、冷却後、存在する(また特別の用途のためのこの生成物の所望の性質に逆効果を与える可能性のある)易溶性物質を取りのぞくため洗浄されてよい。実質的に最適条件で造られた、この洗浄された乾燥された最終生成物は、相応するもとのレーヨン繊維(乾燥状態)の重量の約3分の2の重量を持っている。織布の収縮量は約10%である。繊維は、72°F(22°C)における100%の相対湿度の雰囲気暴露されるとき重量割合で約20%までの水分を吸収することができる事実によつて示されるように、微孔性かつ湿潤性である。湿潤雰囲気に暴露して調節された織布および繊維は極端に乾燥された繊維より柔軟でありまた強い。

これらの絶縁性生成物(洗浄されまたはされない)はさらに加熱または化学的処理を施さず、販売用および各種用途に適合している。これらは良好な強さとタワミ性を持っており、引っぱり強さはもとのレーヨン出発材料の引っぱり強さの少くとも20%(また望ましくは少くとも約40%)である。相応する粘着性保持率はデニールにつきグラムで示される粘着性の値は一定の長さについての繊維の重量を包含し、また黒色繊維はそれが造られたもとのレーヨン繊維より軽いからより高い。デニールにつき0.4グラムまたはより高い粘着性の値を持つ繊維と糸が得られる。幅1インチ(2.5cm)につき少くとも20ポンド(9kg)の引っぱり強さを持つ織布生成物が造られる。

各種の条件で造られた各種の洗浄された乾燥された試料生成物の分析は大体次の範囲(重量割合)の割合で存在している、これらの元素を示している。

炭素	50ないし65%
水素	1ないし4%
リン	3ないし8%

#### 金属 3ないし8%

ホウ酸が塩飽和剤中に包含されるとき、0.5%ないし約5%の割合のホウ素もまた存在している。それぞれの場合において平衡を取っているものは酸素(約30ないし40%の範囲の)である。純粋のセルロースと比較すると、純粋セルロース(乾燥状態)は44.4%の炭素、6.2%の水素および49.4%の酸素の組成を持っている。洗浄された乾燥された最終生成物はそれが造られたレーヨン出発材料の60ないし67%もの重量を通常持っている。これらの事実はセルロース分子の受けた完全な化学的変換、および繊維の連続“有機”特性とを示している。レーヨンセルロース繊維のもとの結晶性構造は失われて、黒色繊維は非結晶性である。

#### 実施例 1

これらの試験において用いられたレーヨン織布は1.5デニールの繊維からなるビスコースレーヨンスタープルファイバーで手織りされ、1平方ヤードにつき8オンス(1平方米につき271グラム)の重量の、市販の布であつた。試料はそれぞれ前記マグネシウム、カルシウム、ナトリウムおよびカリウムのリン酸塩で飽和されまた加熱により絶縁性黒色状態に変換された。生成試料は調査されまた試験され、また耐アーク性絶縁テープの試料を造るために用いられ、これらの試料は試験された結果それぞれの場合において満足すべきものであつた。

・おのおの場合において、幅15インチ(37.5cm)長さ54インチ(135cm)の織布試料がサイズ剤がなくなるまで(28%の水酸化アンモニウム溶液を用いて)洗浄された乾燥された。この試料は熱い蒸留水中の研究された特別の金属リン酸塩の20%溶液中に浸漬された。過剰の溶液は飽和された湿潤布から清浄な乾燥布で軽くたたいて取りのぞかれまた乾燥するためつるされた。乾燥布は回転することまたは摩擦することによつて柔軟にされまた次に炉の中にあつて織布を調整雰囲気に暴露するため所望の空気またはガス混合物を内部に通過させる入口および出口の装置の設けられた箱状のアルミニウム板の容器のカバーから遊離の輪の形でつるされた。カバーは織布をつるすため炉から取りのぞかれた。これらの操作において、90:10の割合の窒素-酸素混合物が“空気”として用いられ、また流出割合は箱中の

半分の雰囲気ガスが各15秒間に取り換えられるような割合であつた。バスの混合物は窒素-酸素ガスを炉の温度に予備加熱するため炉中に十分に暴露されているコイル状銅管を通して箱に入れられた。箱中の雰囲気はまた熱分解中に塩で飽和された織布から発生するガスを包含した。箱中の包囲雰囲気は織布に接近しておかれた熱電対で測定された。炉は約550°F(285℃)の温度を維持するように調整された。

550°F(285℃)で約10分間の暴露の最終において、交換された織布のつるされた黒色試料を持つて箱のカバーは炉から取りのぞかれ、また冷却後、0.05Nの水酸化ナトリウムの中和※

※用溶液中に浸漬され、次に蒸留水中で完全に洗浄されまた乾燥された。

次の表に示されている各金属塩で飽和されたレーヨン(セルロース)出発織布から交換された織布の元素分析は次の組成を示した。それぞれの場合における“金属”含有量はアルカリまたはアルカリ土類金属の特別の塩(マグネシウム、カルシウム、ナトリウムまたはカリウム)である。すべての割合は重量割合である。酸素が実質的にすべての残余分を構成し、かくしてすべての場合において約32ないし38%の換算範囲で存在している。

塩	元 素 (%重量)			
	O	H	P	金 属
Mg (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50	3.7	6.7	5
Ca (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	51	2.6	7.1	7
Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	50	4.2	3.9	5
K H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	56	4.0	2.4	4

窒素分析は実験誤差範囲以上には示されていないから、用いられた熱分解条件で織布が交換中暴露された窒素含有包囲雰囲気からの窒素は結合されないことを示している。

それぞれの場合において、光沢のある黒色織布生成物は相応するもとのレーヨン織布の重量の約3分の2に等しい重量を持ち、約10%の収縮量を示し、きわめてタワミ性があつて、もとのレーヨン織布の破壊強さの少くとも20%の破壊強さを持ちかくしてきわめて強くまた柔軟性であり、不燃性でありまた石綿織布の代りに用いられるような空気中における長時間の加熱に対して抵抗性があり、また電気に対しまた熱に対して絶縁性があつた。マグネシウムとカルシウムの塩を用いて最も強い生成物が得られた。

前記黒色絶縁性織布の貴重な工業的用途は、織布が発炎阻止エラストマー(ポリクロロブレンまたは可塑性塩化ビニールのよう)を片面に厚く塗布された電氣的耐マークかつ耐火テープ構造の石綿織布の代用品としてである。このテープはマンホール、ケーブル盆、配電盤および変圧支署、その他の高電圧ケーブルの上に巻かれる。各種試

料が前記の各種黒色織布生成物を用いて造られた。織布は1平方ヤードにつき40ないし45オンス(1平方米につき1356ないし1525グラム)の塗布重量の塩化ビニールプラスチゾルで塗布され、塗布剤を溶かすため350°F(175℃)で4ないし5分間加熱されて、テープに切断された。すべてこの用途として適当であることが判明された。

#### 伝導性炭化繊維生成物

本発明の前記黒色、リンと金属を含有している有機非伝導性繊維物質(約50ないし65%の炭素を含有している)の重要な用途は、繊維本質は維持され、適當のタワミ性ととも1デニールにつき少くとも0.3(および2またはより以上まで)グラムの繊維粘着性が得られる、より高く炭化された電気伝導性繊維物質に一部分炭化されたものを造ることである。織布、網布、組み布、不織布、紡績糸、ロービング、および連続繊維トウは皆繊維本質を失うことなく連続方法で交換されることが出来る。繊維は平滑にして、光沢ありまた黒色である。

この交換は約500ないし2600℃(約950



15

ないし4700°F)またはより高い範囲の温度で不酸化環境において急激加熱(30分以上は必要なくまた5分より短い時間が普通である)により実施される。最終の最高温度が高いほど炭素の含有量は多くなりまた電気伝導性は高くなる。このような不酸化包囲雰囲気の見本は窒素、蒸気、水素、熔融金属および真空である。熱い繊維に接触する機能雰囲気は熱分解変換中繊維から発生される不酸化空気を含有する。揮発生成物が大部分最初の10秒間に発生し、これは水、二酸化炭素、一酸化炭素および塩の分解生成物を包含している。炭化はまた不酸化炭中の雰囲気で行われることもできる。

窒素の雰囲気を用いることが実際の経済的理由ばかりでなくまた、約2500°F(約1400°C)またはより高い温度が用いられるとき窒素の結合が生じ、この窒素は繊維の分子構造中に炭素に結合された窒素原子を結合せしめ、これによつてできた繊維の熱安定性を増加し、また生成物である繊維の強さとタワミ性に関する炭化を改善するために、望ましいことである。

これらの炭化繊維は約70%ないし99%より高い(すなわち99%+)の範囲の割合で炭素を包含することができた半導体ないし良導体の範囲の電気伝導性(繊維の固有抵抗性が $10^{-4}$ ないし $10^{10}$  ohm-cm の値の範囲にある)となることができ、70%ないし90%の範囲の炭素の割合と $10^{10}$ ないし0.1 ohm-cm の範囲の繊維固有抵抗性(電圧/電流の割合は公知の四端子試験方法を用いて測定される)を持つている強い柔軟な黒色繊維が造られる。1400°C(2550°F)またはより高い最終温度で炭化された、炭素繊維が70%またはより高い炭素含有量と良好な電気伝導性を持つように造られる。繊維は繊維が乾燥されて重量が測られ、次に室温で50%またはより高い相対湿度の空気に暴露され、再び重量が測られたときの実質的水分吸収量により示されるように微孔性または湿気吸収性である。きわめて柔軟な、伸張性の編成炭素布が造られる。処理に従つて、固有抵抗性の温度係数は正または負である。通常、炭素含有量が多くなれば温度係数は小さくなる。

約70%ないし90%の炭素を含有している繊維および織布は“部分的炭化”繊維および織布と呼ばれ、また90%以上の炭素を含有している

16

繊維および織布は“炭素”繊維および織布と呼ばれる。すべてこのような繊維および織布は伝導性炭素質繊維または織布と呼ばれる。

これらの繊維は著しく非結晶性でありまたさらに最高の炭素含有量(99+%炭素)の繊維は“黒鉛化された”炭素でもなく、またX線回折図形により示されるように、ある程度の多結晶性黒鉛型構造が存在するけれども、本質的に“黒鉛”炭素繊維ではない。

これらの炭化された繊維および織布は、炭化操作および少くとも炭化操作中炭素の構造の中に相当量の結合元素を保持せしめることにより、また操作の速度によつて、数時間またはより長い時間注意して加熱を調節しつつ、セルロース繊維物質を、緩慢な割合または徐々に増して長い間加熱して高い温度に到達させて造られた、他の人々により報告された、炭化された繊維および織布より著しく違つている。[英国特許第965622(1964、8、6発行)参照]これらの炭化された繊維および織布はまた、すべての熱処理の間実質的に酸素を使用せず、約300°F(145°C)ないし1500°F(815°C)以上の範囲の温度で連続的に熱処理を施して木綿および他のセルロース繊維をかなり早く熱分解することにより造られた部分的に炭化された繊維と違つている。[米国特許第3011981(1961、12、5発行)参照]炭化された繊維および織布は2700°Cまたはより高く、望ましくは少くとも3000°Cの値であるべきである最終温度まで酸素のない雰囲気内で長時間の加熱により高黒鉛炭素状態に“黒鉛化”された。[米国特許第3107152(1963、10、15発行)およびChemical Engineering Progress中のSchmidtとJonesの論文(1962、10発行、42-50頁)参照]。

均一な物質を連続的に、工場生産することまたは試験的に生産することは前記の非伝導性型の黒色有機織布、糸、ローピングまたはトウを移動する物質の上と下に設けられた電気放射熱装置を持つている水平炉中に通過せしめて実施される。これらの物質は黒色であるため効率よく放射エネルギーを吸収する。空気は窒素のような不酸化ガスを導入してはき出される。この方法の操作中、熱分解により熱い繊維から発生された不酸化の炉の雰囲気を提供する不酸化蒸気が生ずる。これは

17

不酸化環境を維持するため、必要であるかまた望ましいならば、窒素を添加して増加される。二つまたは二つ以上の炉の区域における連続的加熱が用いられてよく、各区域はより高い温度を提供するため設けられた、連続的な炉の区域により提供される。便宜上、炉の区域は、1分につき1ないし10フィート(0.3ないし3m)の供給割合が用いられるとき、長さ約2フィート(0.6m)であることができる。窒素または他の不酸化ガスが導入され、またこの配出は、各炉の区域内で不酸化雰囲気を維持せしめるように、調節される。最小の緊張が用いられなければならない。弱いステープル、ファイバーの不織布または中入れ綿は運搬用ウェブの上で選ばれてよい。温度は移動する繊維物質に接近して設けられた熱電対または光学的高温計で測定される。炉中の暴露が長いほど(移動率が低いほど)収率は低くなるが繊維物質はより強くまたより柔軟である。最終温度が少くとも約1400℃(2550°F)であるとき最高の強さの生成物が得られる。

任意に与えられた、炭化された生成物の炭素含有量と特性は最終の炉の温度、および暴露時間に依存するばかりでなく、また変換された特別の非伝導性黒色有機繊維質出発材料の本性および組成に依存する。重量割合で0.5ないし2.5%の結合ホウ素(炭素構造中に分散されている推定炭素結合ホウ素原子)を含有している黒色原料繊維は炭化温度に対しより抵抗性であり、また伝導性生成物の繊維は、レーヨン繊維出発材料の塩飽和剤の成分としてホウ酸(または相当物)を用いずに造られた繊維より強くまたより柔軟である。

#### 実施例 2

前記実施例で造られた絶縁性黒色織布の四つの型の試料(レーヨン織布飽和剤として、一塩基マグネシウム、カルシウム、ナトリウムおよびカリウムリン酸塩を用いて造られた)が約1400℃(約2550°F)に加熱された炉の中に、3分間、暴露されて黒色電気伝導性の状態に炭化された。炉は純粋の窒素で洗われまた窒素は不酸化雰囲気を維持するように、操作中導入された。

収縮と重量の損失にかかわらず、構造的繊維本質は維持されまた、それぞれの場合、幅1インチ(2.5cm)と厚さ約25mils(0.6mm)につき4ないし10ポンド(1.8ないし4.5kg)の範囲のたて方向の破壊強さを持つている柔軟な黒色伝

18

導性織布が得られた。繊維は約0.1 ohm-cmの特別な電気固有抵抗性を持つていた。それぞれの場合における織布の抵抗度は約2ないし4 ohm-cmであつた。それぞれの場合における室温での伝導率は“P”担体型であるとして測定された。

元素は前記実施例の表において示された相応する原料である絶縁性黒色織布の組成と比較される次の組成を示した。

金 属 塩	元 素 (%重量)			
	C	H	P	金 属
マグネシウム	82	0.9	3.2	2
カルシウム	74	1.1	6.2	8
ナトリウム	75	1.1	4.5	5
カリウム	70	1.2	4.5	8

結合窒素の分析はそれぞれの場合、炉中の窒素雰囲気によりまた高温の熱分解中に繊維の炭素原子と結合したものと推定される、約0.1ないし0.3%の重量割合の窒素原子の推定含有量が存在していることを示した。(窒素結合の決定的証拠は次の“実施例3”において述べられる記事から得られる。)

70ないし82%の炭素含有量のこれらの伝導性炭化繊維は相当量のリンと金属元素の両者の塩を飽和して含有し、これらは高温熱分解中に除外されなかつたことは注意されなければならない。繊維構成の炭素原子と結合しているこれら元素の原子が存在していることは確実に炭化変換および炭化繊維の物理的状態と性質に重要な影響を与えている。急激な炭化は有効なタワミ性と強さおよび良好な熱安定性を持つている生成物を造るため実施できる。

#### 実施例 3

この実施例はレーヨン糸(金属リン酸塩で飽和された)を良好なタワミ性と強さの伝導性黒色繊維糸に急速にまた連続的に変換する方法を示している。糸はレーヨン糸から絶縁性黒色糸(50ないし65%の炭素)に変換されまた次に窒素雰囲気中においてより高い温度で少くとも約80%の炭素含有量に直ちに炭化されるように多段階の炉に通過される。この実施例は塩の混合成分として実質的に少量割合のホウ酸を用いることを示して

19

いる（大部分の金属リン酸塩、例えばマグネシウムまたはナトリウム塩と混合して）。この方法は繊維構造中にホウ素原子（リンおよび金属原子に加えて）を導入し、また他の方法よりもはるかに強い炭化生成物である糸を造る。1デニールにつき少くとも2グラムの繊維粘着性の値が得られる。生成物の糸はまた炭化炉の酸素のない窒素雰囲気起因する結合窒素を含有している。三段階の炉は外部から電氣的に加熱されている水平三区域管炉〔内部直径1インチ（2.5cm）〕からなつてい10る。最初の二区域の間には間隙はない（各区域は長さ18インチ（45cm）でありまた36インチ（90cm）の長さの一本のガラス管からなつており、二区域において加熱される）。2インチ（5cm）の間隙が第二と第三の区域の間に設けられ、15第三の区域は18インチ（45cm）の長さであつて、陶磁器の管からなつている）。第三の区域は炭化場所が設けられている。炉を通して糸を最低の緊張で引っぱりまた糸を巻取る装置が設けられている。圧力タンクから純粹の窒素が1時間につ20き6立方フィート（17立方米）の割合で進行する糸と逆方向に流れるように第三区域の出口の端に導入された。最初の二区域の雰囲気は、操作中、糸とともにガラス管に入る空気で与えられまたこの雰囲気は炉中の熱分解の間に塩で飽和された糸25から発生する不酸化蒸気混合物によりうすめられた。ガスは第二の区域と第三の区域の間の2インチ（5cm）の間隙中に両方向から逃がれまた強制通風帽で取りのぞかれた。

出発材料の糸は受領したとき清浄の状態であつ30たから洗浄の必要はなかつた。糸は1650デニールの連続単繊維の高粘着性ビスコース糸で造られた1インチ（2.5cm）につき3.5Z-撚糸であつた。この糸は塩溶液ソウ中に浸漬され、電気加熱ランプの上で乾燥され、また前記炉中で引っぱ35られて通された。

マグネシウム塩の実験： 熱い塩ソウは、重量割合で、12%の第一リン酸マグネシウムと4%のホウ酸を脱イオンされた水中に含有する溶液であつた。炉から出される黒色糸の生成物の引っぱ40り率は1分につき6インチ（15cm）であつた。最初の二区域は650°F（340℃）で操作され、また第三の区域（炭化段階）は2600°F（1425℃）で操作された。

黒色伝導性糸の生成物は61.0グラムの破壊強45

20

さ、1080のデニール値、1デニールにつき0.56グラムの粘着性、および1インチ（2.5cm）につき18ohmの電気抵抗を持つた。

試料は若干の易溶性成分を取りのぞくため245時間脱イオンされた水で抽出され次に分析されて、次の元素が重量割合（%）で存在していることが示された。

炭 素	79.5
水 素	0.7
窒 素	4.5
ホ ウ 素	2.5
マグネシウム	2.5

照査基準実験において、第三区域中に窒素の代りにアルゴンが用いられた。この場合における生成物中に0.1%の窒素が検出された（この値は推定分析誤差の値と同一である）

ホウ酸が除外された比較実験において、ホウ素のない糸の生成物は約半分の強さであつた。

ナトリウム塩の実験： この場合において、熱い塩ソウは第一リン酸ナトリウム20%とホウ酸4%を含有した。引っぱり率は1分につき12インチ（30cm）であつた。第一の区域は490°F（250℃）で、第二の区域は620°F（325℃）で、第三の区域（炭化）は2600°F（1425℃）で操作された。

黒色伝導性糸の生成物は2010グラムの破壊強さ、775のデニール値、1デニールにつき2.6グラムの粘着性、および1インチ（2.5cm）につき21ohmの電気抵抗を持つた。

分析は次の元素割合（%重量）を示した。

炭 素	82.3
水 素	0.8
窒 素	4.4
ホ ウ 素	2.5
ナトリウム	無（90ppm）

破壊強さはホウ酸が除外されまたリン酸ナトリウムだけ用いられた実験において得られた値より数倍大きかつた。

破壊強さと粘着性の値はマグネシウム塩が用いられたときよりむしろナトリウム塩が用いられたときがはるかに大きかつたことは注意されなければならない（ともにホウ酸とともに用いられた）。

しかしながら、デニールを基礎としての糸の収量

21

は実質的により少かつた。

上記分析はリンの値を含有していないが、他の実験からこの型の繊維中に結合リンの存在することが知られている。

第一段階は450°F(230℃)で、また第二段階は530°F(275℃)で操作された(第三段階は前のように2600°F(1425℃)で操作された)同じような実験において、黒色系の生成物は2540グラムの破壊強さ、835のデニール値、1デニールにつき3.0グラムの粘着性、および1インチ(2.5cm)につき30 ohm の抵抗を持った。

#### 実施例 4

この実験において、前記実施例の黒色伝導性系の試料(マグネシウム塩またはナトリウム塩とホウ酸の混合物で飽和されたレーヨン糸から造られ

22

た)がさらに、約99%の炭素含有量の有用な柔軟性炭素繊維糸を提供するため炭化された。二つの試料[ともに約100ヤード(90m)の長さ]が炭素管電気炉中に導入された炭素の舟の中におかれた炭素棒の上に巻かれた。炉は実験中純粋の窒素で連続的に清浄された。約7時間で2500℃(約4500°F)の温度となり、そのとき電力は消えた。炉は一夜間室温に冷却され、その後試料は取りのぞかれた。(この長い加熱時間は必要ではないが特別の炉が緩慢な割合で加熱されるため、この実験において用いられた。)

炭素系の生成物は次の測定された性質を持った。

(A)列はマグネシウム塩とホウ酸で飽和されたレーヨン糸に起因する糸を示し、また(B)列はナトリウム塩とホウ酸で飽和されたレーヨン糸に起因する糸を示している。

	(A) (マグネシウム塩)	(B) (ナトリウム塩)
炭 素 (%)	98.8	99.6
水 素 (%)	0.5	0.5
窒 素 (%)	0.3	0.1
破壊強さ (グラム)	165	395
デ ニ ー ル	895	780
粘着性(グラム/デニール)	0.2	0.5

これらの炭素繊維は構造中に微量の結合窒素と低い程度に発展した黒鉛的炭素とを保持している。この型の繊維は高安定性の抵抗器として用いるのに、また抵抗器として、長時間使用した各種の温度で抵抗において大きな変化を起さない電気加熱材料として用いられる高安定性伝導紙に用いるのに適している。分散された短い炭素繊維(これらの糸から切断された)を重量割合で約5ないし50%含有しているセルローズ紙は容易にまた経済的に造られる。

平滑ではあるが微孔を持っている、各種の型の炭素繊維は、織布であつてもまた遊離の繊維の形であつても、繊維が化学的不活性であるにかかわらず、微孔性の繊維表面構造の長所により強く結合される薄いフィルム、塗布剤または沈積物を施すことにより修正することができる。かくして、

耐熱分解黒鉛の沈積、炭化物の形成、酸化物の塗布、シリカまたはけい酸塩の塗布、耐高温性重合体(これは繊維の中に重合されてよい)の塗布、さらに塗布剤または繊維中に埋められるワニスまたは樹脂の結合を高めるためサイズ剤またはブライマーを塗布すること、はその例である。

#### 伝導性繊維生成物の別の用途

すでに述べたように、新しい炭化生成物は各種に組み合わせられること、また利用できる広範囲の性質のために、多くのまた特別の方面の用途を持つている。

90%以上の炭素含有量の炭素繊維生成物は良好な熱安定性とともにより良好な電気伝導性を持ち、またたとえ空気存在においても高温長時間暴露に対し安定性を保持する。かくして織布および編布は研究室用の柔軟な気持ちよい電気加熱器の材料

として用いられる。加熱用金属線をある種の耐熱性織布中にうめて使用するよりすぐれている利点はこのような金属線は細いゲージであることを要した比較的もろいことであり、またこのような織布は伝導性炭素繊維を用いてできた織布のように柔軟でなくまた気持よくないことである。

造られる各種の伝導性繊維は、所望の電気的および他の性質を提供するためこのような繊維を各種の割合で含有している、紙、不織布、フィルム、塗布剤および貼合製品を造るための広範囲の性質をそなえている。

これらの炭素織布および繊維は緻密な空間のない成形されまたは圧縮された伝導製品および高熱安定性の貼合製品を提供するため耐高熱性樹脂と結合させることができる。例えば、炭素含有量 98% またはより多い炭化織布は、市場で入手できまた高温適用のため特別に造られて販売される熱硬化性フェノール性貼合用ワニス（例えば Monsanto Chemical Co. で販売されている "Resinox" SO-1008 フェノール樹脂ワニス）を、乾燥したとき樹脂吸収量 35% となるように、飽和することができる。このあらかじめ飽和された織布の完全な層は 1 インチ（2.5 cm）の厚さの組成物を造るためともに貼合わせられる。これは次に 350°F（175°C）の温度と 1000 psi（70 kg/cm<sup>2</sup>）の圧力で 1 時間圧搾される。造られた硬化シートは 1/8 インチ（1.27 mm）の厚さであつて、硬く、緻密でまた堅固であり、また高い電気伝導性と固有抵抗の比較的低い温度係数とを保持している。これらの性質は電位差計などを造るための電気的用途を提案する。このシートは比較的低い熱伝導性、低い熱膨張性、高熱衝撃強さを持っている。この型の生成物はたとえプラズマ噴射温度〔18000°F（9980°C）の値〕においても低い腐食率と削摩率を持っている。

成形製品は型物に切断した織布、または高耐熱性フェノール樹脂または変性フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂で前もつて飽和された切断トウ繊維を詰めて造られる。かさ張つた詰め物および型物は型物中の流れを高めるためあらかじめ加熱される。

腐食性および他の特性はワニスまた樹脂飽和剤中に、金属酸化物、（例えば、二酸化ジルコニウムまたは他の耐火性酸化物）、金属粉末および薄片、などのような無機充填剤を混合することによ

り修正される。性質はまた黒鉛繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、金属繊維、酸化アルミニウム繊維、けい酸アルミニウム繊維、弗化炭素繊維、などのような他の型の繊維を包含せしめることにより修正される。

柔軟であるかまたは硬い伝導性成形部品および塗布物を提供するため、そこで硬化される、分散した炭素繊維を包含している液体エポキシ成形および塗布組成物が提供される。

織布、不織布、および炭素繊維は特別にしてかつ要求されている口材中にまた繊維の化学的不活性、吸収性、または耐熱性、またはこれらの組み合わせを利用する吸収材料中に用いられる。

分散した伝導性炭化繊維を含有している圧力敏感性接着塗布組成物は永久基材かまたは裏打材料の上に、通常の活動的べたつき性、粘弾性、繊維強化伝導性接着塗布層、または他の表面に接着層を移すため離形表面を持つている一時的な離れ易い支持物を、乾燥して、造るため塗布される。広範囲の電気伝導性は繊維の割合および種類を選択することにより可能にされる。炭化連続単繊維のより糸は所望の電気伝導性を提供するため圧力敏感性接着テープ構造中（例えば粘弾性接着層中）にたて方向に配列して埋められる。かくして炭化単繊維を通してたて方向の伝導性を絶縁性のテープに提供することができる。

電気伝導性裏打材料を持つている接着テープは、ゴム、ワニス、などで飽和されまたはされない、塗布されまたはされない伝導性炭化織布、編布、組布、または不織布の裏打材料を用いて造られる。編布はたてよこ両方向に伸び易く気持よいテープを造ることができる。炭素繊維を含有している伝導性の紙はまた伝導性の紙で裏打ちされた接着テープを提供するために用いられる。耐高温圧力敏感性テープは、ある種のシリコン接着剤のような、耐高温圧力敏感性接着剤を用いて造られる。

以上の説明を要約すれば次のごとくなる。

- 1 この塩組成物がこの生成物の繊維の組成に少くとも 0.5% のホウ素を与えるホウ酸の実質的小部分を包含する請求の範囲 1 に記載の方法。
- 2 この塩組成物が第一リン酸マグネシウムの大部分とホウ酸の実質的小部分とから本質的になつて請求の範囲 1 に記載の方法。
- 3 この塩組成物が第一リン酸ナトリウムの大部分とホウ酸の実質的小部分とから本質的になつ

ている請求の範囲1に記載の方法。

- 4 請求の範囲1の方法により相応するレーヨン織布から造られた黒色絶縁性織布。
- 5 1の方法により造られた新規にしてかつ有用な黒色有機繊維物質。
- 6 2の方法により造られた新規にしてかつ有用な黒色有機繊維物質。
- 7 3の方法により造られた新規にしてかつ有用な黒色有機繊維物質。
- 8 この塩組成物が絶縁性有機繊維物質の組成に少くとも0.5%のホウ素を与えるために適したホウ素化合物を包含している請求の範囲2に記載の方法。
- 9 請求の範囲2の方法により造られた、90%以上の炭素含有量を持つ新規にしてかつ有用な電気伝導性炭素繊維物質。
- 10 8の方法により造られた、少くとも70%の炭素を含有する新規にしてかつ有用な電気伝導性繊維物質。
- 11 8の方法により造られた、少くとも70%の炭素と少くとも約2.5%のホウ素とを含有する新規にしてかつ有用な電気伝導性繊維物質。
- 12 請求の範囲3の方法により造られた、少くとも80%の炭素を含有する新規にしてかつ有用な電気伝導性繊維物質。
- 13 この塩組成物が第一リン酸ナトリウムの大部分とホウ酸の実質的小部分とから本質的になっている請求の範囲3に記載の方法。
- 14 最終炭化温度が少くとも約4500°F (2400℃)であり、また約99%の炭素含有量の有用な柔軟炭素繊維を造るため操作条件が調節される特許請求の範囲3に記載の方法。
- 15 請求の範囲1の方法により造られた新規にしてかつ有用な黒色有機繊維物質。
- 16 請求の範囲2の方法によつて造られた新規にしてかつ有用な電気伝導性炭質繊維物質。
- 17 繊維の粘着性の値が1デニールにつき少くとも2グラムであるようなやり方でこの塩組成物が第一リン酸ナトリウムの大部分とホウ酸の実質的小部分とから本質的になる請求の範囲3に記載の方法により造られた、少くとも80%の炭素を含有する新規にしてかつ有用な電気伝導性繊維物質。

#### 特許請求の範囲

- 1 再生セルロース繊維を出発材料としてこれに

相応する黒色絶縁性有機繊維物質に熱化学的に変換させる方法において、清浄な出発材料を第一リン酸マグネシウム、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウムおよび第一リン酸カリウムからなる組の少くとも一つの金属リン酸塩から本質的になる塩組成物の水溶液で飽和させること、この塩の吸収量はこの繊維重量の約10ないし30%であること、乾燥すること、およびこの乾燥塩飽和繊維物質を短時間かつ少くとも約450°F

- (230℃)の温度で空気存在において加熱すること、この条件は破壊的発熱変化を避けるようにかつ約50ないし60%の範囲の繊維炭素含有量、少くとも約3%のリン含有量、およびこの金属リン酸塩からの少くとも約3%の金属原子の含有量を持つ柔軟黒色絶縁性繊維物質を生ずるよう調節すること、この加熱工程は弱いもろい繊維が生ずる分解の前に終結させること、を特徴とするレーヨンから黒色絶縁性繊維物質を造る方法。

2 再生セルロース繊維を出発材料としてこれに相応する黒色絶縁性リン含有有機繊維物質に熱化学的に変換させ次にこの繊維物質に相応する伝導性繊維物質を提供するためこの繊維物質を炭化させる方法において、清浄な出発材料を、この絶縁性生成物の繊維に少くとも3%のリン含有量を与えることができる第一リン酸マグネシウム、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウム、および第一リン酸カリウムからなる組の少くとも一つのリン酸塩から本質的になる塩組成物の水溶液で飽和させること、乾燥すること、この乾燥塩飽和繊維物質を短時間かつ約450ないし900°F

- (230ないし480℃)の範囲の温度で空気存在において加熱すること、この条件は約50ないし65%の範囲の炭素含有量と少くとも3%のリン含有量を持つ柔軟黒色絶縁性繊維物質を造るよう調節すること、次に少くとも70%の炭素含有量を持つ電気伝導性繊維を造るため不酸化環境において少くとも950°F (510℃)の最終温度に急激に加熱することによりこの繊維物質を炭化させること、を特徴とするレーヨンから電気伝導性繊維物質を造る方法。

3 再生セルロース繊維を出発材料としてこれに相応する黒色絶縁性リン含有有機繊維物質に熱化学的に変換させ次にこの繊維物質に相応する伝導性繊維物質を提供するためこの繊維物質を炭化させる方法において、清浄な出発材料を第一リン酸

27

マグネシウム、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウムおよび第一リン酸カリウムからなる組の少なくとも一つの金属リン酸塩の大部分、とホウ酸の実質的小部分とから本質的になる塩組成物の水溶液で飽和させること、乾燥すること、柔軟黒色リン含有有機繊維物質を造るため約450ないし900°F(230ないし480℃)の範囲の

28

温度で空気の存在において短時間この乾燥塩飽和繊維物質を加熱すること、次に少なくとも80%の炭素含有量を持つ柔軟電気伝導性繊維を造るため不酸化窒素雰囲気において少なくとも2500°F(1400℃)の最終温度に急激に加熱することにより炭化させることを特徴とするレーヨンから電気伝導性繊維を造る方法。